# . 19 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

# ⑫公開特許公報(A)

昭58-209749

⑤Int. Cl.³
G 03 G 5/04

識別記号 115 101 庁内整理番号 7124-2H 7124-2H **③公開** 昭和58年(1983)12月6日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 6 頁)

## 60新規電子写真用感光体

5/06

@特

願 昭57-92121

❷出

願 昭57(1982)6月1日

@発明者

野上純孝

北浜良治

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭ダウ株式会社内

@発明者

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭ダウ株式会社内

@発明者 岩見勇

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭ダウ株式会社内

⑪出 願 人 旭ダウ株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目1

番2号

個代 理 人 弁理士 豊田善雄

明 細 書

1. 発明の名称

新规定子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

(i) 導電性基板上に、電荷移動物質と電荷発生物質を含む感光層が設けられてなる電子写真用複合感光体において、下記・数式:

(但し、R. Rは互いに異なるか等しい炭素数が 1ないし12のアルキル基、アリール甚または アラルキル基を示し、a. b. c. dは且いに 異なるか等しい零または1の整数であり、これ らが零の場合はOHは水素原子と置換する) で示される化合物が電荷移動物質の有効成分とし て用いられていることを特徴とする電子写真用線 光体。

3 発明の詳細な説明

本発明は、導電性基板上に電荷移動物質と電荷発生物質を含む感光層が設けられてなる電子写真用複合感光体に関する。詳しくは、アントラキノンのジェステル誘導体を電荷移動物質の有効成分として用いることを特徴とした感光体に関する。

従来、電子写真用感光体としては、暗所帯電能がよいこと、暗所放電が少ないこと、露光時の放電速度が早いこと、さらに、露光時の残留電位が少ないことなど種々の特性が要求され、これらの要求を満たすため数多くの試みがなされてきた。 近年、無公害性、加工性、可挽性、軽量性などの特徴を生かす方向で、有機光電導体が電子写真用感光材料として研究され、多くの特許出願がなされている。例えば、米国特許第3.484.237には、ボリーN-ビニルカルバゾールと2.4.7ートリニトロー9-フルオレノンとの電荷移動館体が、特開昭52-55643 号あるいは特開昭49-105536

### 特滿昭58-209749(2)

号には、ピラゾリン化合物とクロルジアンブルーあるいはスクアリリウムと組合せたものが、さらに「リコー技術報告書(R) cho Technical Report) 1980 (3) 4 | には、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセンまたはN-メチルーN-マフエニルヒドラゾノー3ーメチリデンーリーエチルカルパゾールとピスアゾ化合物と組合せたものが、電子写真用有機感光体として有用であると虚破されている。しかしながら、これらのものは耐迷した要求特性を充分に満足するものではなく、実用上多くの難点がある。

一方、有機光電導体として、例えばアントラセンやアントラキノンは、古くは米国特許第 2,297.691 号に電子写真用感光材料の一つとして配載されているが、無定形セレンに較べ著しく感度が低かつたため、実用材料として全く研究されず、今日に至るも全く顧みられていない。

本発明者らは、このような現状に鑑み、より考れた電子写真用の有機光電導体の探索を観意検討 した結果、ある他のアントラセン系のジェスティ

らが智の場合はORは水業原子と置換する)で示される化合物が電荷移動物質の有効成分として用いられていることを特徴とする電子写真用感光体である。

炭素数1ないし.12のアルキル基は直鎖構造、 伎のある構造のいずれの構造であつてもよい。ま たアラルキル基としては例えばペンジル基、フェ ニルエチル基、メチルペンジル基、ナフチルメチ ル基等が挙げられる。

本発明で用いられる上記一般式で示される化介 物の具体例を構造式で示すと次の通りである。

化合物が電子写真用感光体の電荷移動物質として 無くべきことに秀れた機能を発揮することを見出 し、この知見に基づき更に検討を加えた結果、本 発明を完成した。

本発明の主な目的は秀れた態度に加え、高い初 別帯電圧、さらには繰返し使用しても特性劣化の 少ない電子写真用感光体を提供することにある。

すなわち、本発明は、導電性基板上に、電荷移動物質と電荷発生物質を含む感光層が設けられてなる電子写真用複合感光体において、下記一般式:

(但し、R、R'は互いに異なるか等しい炭素数が 1ないし12のアルキル族、アリール基または アラルキル基を示し、ロ、し、c、 dは互いに 異なるか等しい書または1の整数であり、これ

### 特滿組58-209719(3)

これらの化合物は、相当する 2 . 6 - ジアルコキン - 9 . 「0 - アントラキノン、2 . 6 - ジアリールオキシ - 9 . 「0 - アントラキノン、2 . 6 - ジアラルキルオキシ - 9 . 「0 - アントラキノン、2 . 6 - ジアラルキルオキシ - 9 . 「0 - アントラキノンなどを選元し、ハロゲン化物またはアシベハロゲン化物と反応させることにより容易に製造することができる。一例を示せば次の通りである。製造例

2.6 - ジメトキシアントラキノン 0.8 9
ハイドロサルフアイド 12 9
水酸化ナトリウム 15 9
コータミン(花王石けん製) 3.1 ml
を 2 0 0 mlの水中に入れ、全体が均一の赤色磁板になるまで現作する。この溶液に、酢酸クロッイ

ドー139を150配のクロロホルムに溶解した 格被を加え、激しく撹拌する。液が赤色から白色 に変化した後5分間撹拌を行い、次いで静健し、 クロロホルム層を取出し、クロロホルムを溜去し 性になるまで水洗を行い、クロロホルムを溜去し 引続き酢酸に溶解し再結晶化を行う。この操作を 融点が266℃になるまで繰返すと前配構造式の 化合物(1)が0.699得られた。

本発明に係る感光体は、以上に例示したような化合物をその電荷移動物質の有効成分とするものである。これらの化合物が何故電荷移動物質の有効成分として優れた性能を発揮するのかその詳細は不明であるが、これらの化合物が低いイオン化ポテンシャルを有しているため光キャリャーとしての正凡の電荷移動物質への注入が有効に行なわれるためと考えられる。

本発明に係る必光体は、次のように構成される。 1つは機解構造のものであり、海巡性基板上に 運前発生層と進荷移動層があり、この電荷移動層 は前掲の化合物を有効成分とする電荷移動物質か らなるものであり、これは当該化合物を適当な高 分子材料と混合して成膜性を与えて使用する。

ここで使用する高分子化合物の植類は特に限定されないが、既知の電子写真用の結合剤としての高分子材料、例えば、アクリル系樹脂、プチラール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シリコーン系樹脂等を適宜使用することが出来る。これらはこの樹脂単独、又は2種類以上を混合して使用しても差しつかえない。

これらの樹脂の使用量は本発明の化合物 1 重量 部に対し 0.1~ 1 0 重量部の範囲が適当である。

この保な構造の場合、電荷発生層の厚さは0.03 から3 μ前後が適当であり、これは電荷発生物質 を蒸着するなり、又、適当なパインダーに分散させ 塗布成膜することが出来る。電荷移動層の厚さは5~50 μが適当である。

父、別の構造は 電荷移動物質と、電荷発生物質とを混合し、先に述べた高分子材料と混合し成膜する。これらの割合は電荷発生物質が電荷移動物質の10~30重量をとなる様に配合するのが適

当である。

本発明の電子写真板の導電性基板としては、アルミニウムシート、又はアルミニウム粉末を塗布した紙又はブラスチンクシート、アルミニウム蒸 着ブラスチンクフイルムなど電子写真感光体に使用される導質性基板が使用出来る。

火、世術発生物質としてはこれまでに知られている有機顔料、染料、電荷移動錯体などを適宜に使用することができる。例えば、有機顔料モノアン系、トリスアン系などのアン節料、Cu、Mg、Pb、Znの各フタロンアニンの各での各での名との名との名との名との名とのできる。例えば、有機顔の名との名との名との名との名との名との名と。)、世の名との名との名と。)、世の名との名と。)、他の名と。)、他の名と。)、セレン(Cusse)、セレン化の森(Acase。)

ン (Sb.S.)、セレン化アンチモン(Sb.Sc.)、 硫化カドミウム ( Cd S )、セレン化カドミウム ( Case)、テルル化カドミウム(CdTe)、酸化亜 鉛 ( ZnO )、硫化亜鉛 ( ZnS ) およびこれらい 2 種以上の混合物又は合金などの無機解料、モノイ ソ、シスアソなどの酸性アソ染料、ローヒドロギ シカルボン酸型、ペリジヒドロキシ型、オルト オキシアソ型などの酸性媒染アソ染料、ペンジジ ン型、ジアミノジフエニルアミン型、スチルベン 型、よ酸型、連続アン型、チアソール系、尿素型、 シアヌル酸型などの直接アン染料、クロム錯塩型、 ネオラン系、パラチンフアスト系、ペンソファス トクロム系、銅錯塩型などの金属錯塩染料、塩基 性アゾ染料、アゾイツク染料、アリザリン系、ト りオキシアントラキノン系、ポリオキシアントラ キノン系などのアントラキノン系媒染染料、アン トラキノン系酸性染料、インダントロン系、ソラ パントロン系、ピラントロン系、アミルアミノア ントラキノン系、アンスリミド系、アントラキノ ンカルパゾール系、アクリドン系、チオキサント

ン系、ペンザントロン系、ジベンズピレンキノン 系、アンザンスロン系、ピラゾールアンスロン系、 ピリミドアンスロン系、チアゾール系、チオフェ ン系、イミダゾール系、フタリンカルポン酸系、 多くのキノン系などのアントラキノン系建築染料。 インドコールインジゴ系、チオインジゴ系などの インジゴイド染料、アンスラゾール系、ソレンド ン系などの可溶性建築染料、硫化染料、ジフェニ ルメタン系、トリフエニルメタン系、キサンテン 釆、フタレイン系、アクリジン系などのカーポニ ウム染料、アジン系、オキサジン系、チアジン系 などのキノンイミン染料、フタロシアニン染料、 シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニト ロソ染料。ナフトキノン染料、ブロシオン染料、 - 螢光染料などの各種染料などがあり、これらの少 なくとも1種が用いられる。

次に本発明を実施例により計細に説明する。 実施例1

アルミニウムを蒸着したポリエステルフイルム (東レ製、メタルミー、膜厚50μ) この結果初期帯電圧は800Vであり帯電感九体の500Luxに於ける照射半線路光極感度は15Lux-secと十分実用レベルにあり、この接置を用いたくり返し特性評価を行なつたが10<sup>3</sup>回線り返しても特性の低下は認められなかつた。
実施例2

構造式(2)で示される化合物を使用した以外は火 施例」と同様に感光体を作成し特性を評価した。 初期指電圧は900Vであり半減路光量速度は

合溶媒に I O 重量 % となる様に溶解し、歯布従嫌し、乾燥強膜が 2 O A となる様にした。

得られた感光体の特性を下に示す。

麽 俊

1 0 Lux-sec

繰り返し

1000回異常なし

初期带電圧

9 0 0 V

### 尖施例 5

割フタロシアニン(東洋インキ製オノール B S)」重量部、化合物⑤、(6)、(7)。(8)、(9)(但し、本実施例で用いたのはこれら(5)~(9)の式における。-C<sub>4</sub>H<sub>1</sub>・-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>・-C<sub>6</sub>H<sub>1</sub>・がいずれも直鎖構造のものである)を 5 重量部、ボリエステル樹脂(東洋紡製バイロン 200)2 5 重量部を配合し、テトラヒドロフラン 1 0 0 部を加え、十分に溶解混合した後、厚さ 1 0 0 μのアルミ 板上に室温にて塗布し厚さ 2 0 μの乾燥酸を付た。得られた感光体の特性は以下の様であつた。

18 Lux·sec であり又、10<sup>3</sup>以上のくり返し試験でも特性の劣化は認められなかつた。

#### 奖施例3

厚さ100μのアルミニウム板上に銅フタロシアニン(東洋インキ製リオノールBS)を0.1μ となる様蒸着し、構造式(4)の化合物をポリエステル樹脂(東洋紡製パイロン 200)に1:1の重量 比で配合し、テトラヒドロフランの20重量 8の 溶液とし、10μの乾燥膜となる様強布乾燥した。 尖絶例1と同様に感度を測定したが、初期帯電圧 800V、感度は10Lux sec であり、100回 の繰り返し試験に十分耐えるものであつた。

#### 尖施例 4

厚さ 1 0 0 μのアルミ板上にベリイミド系質料、(BASP 社製バリオーゲンマルーン L 4020)を厚さ 5 0 0 Åとなるように蒸着した。この上にアクリル樹脂(デュボン社製エルバサイト 2045 )と構造式 (G) の 化合物 (但し本 実施例で用いたのは、C<sub>1.0</sub> H<sub>2.1</sub> が直鎖のものである)を1:1の重量比で配合し、ジクロルエタン/ベンセン=1/1 の混

化合物	半減竭光量感度	繰り返し特性	初期帯電圧
5	1 5 Lux·sec	400回	1000 V
6	20 "	550回	900 V
7	20 "	700回	1000 V
8	20 -	900回	1200 V
9	18 -	800回	1000 V

#### 実施例 6

構造式的で示される化合物を用いポリカーボネート(三菱ガス化学 (株) 社製ユーピロン 8 2000)と1:1の重量比で配合し、テトラクロルエタンの10重量多溶液とし、これを100μのアルミ板上に飼フタロンアニン(東洋インキ (株) 社製リオノール BS)を400 Åとなるように遠布乾燥した。得られた感光体の特性は次の通りであつた。

初期带電圧.

8 0 0 V

遊 遊

1 5 Lux-sec

繰り返し

2000回異常なし

### 尖 施例 7

構造式例で示される化合物を用いた以外は実施

例 6 と同様にして感光体を得た。この感光体の特性は次の通りであつた。

初期带電圧

8 5 0 V

皇 度

1 8 Lux-sec

繰り返し

2000回異常なし

出願人 出ダウ株式会社

代理人 食 田 善 雄